Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über Thio-γ-pyrone, Dipyrylene und die Bindungsverhältnisse in Pyron-ringsystemen.

Auszug aus einer Schrift

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der

Hohen Philosophischen Fakultät der Schles. Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Paul Nachtwey.

Promotion: 1. Juli 1925.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schlesische Buchdruckerei Vater & Blumberg, Breslau 3, Siebenhufenerstr. 11.

Rigorosum: 3. März 1925.

Referent: Professor Dr. Arndt.

Die vorliegende Arbeit ging von dem Wunsch aus, ring=geschwefelte, nicht kondensierte Pyrone, sowie ihre Tetrahydro=derivate zu gewinnen. Die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Acetondioxalester führte aber nicht zur Ringschwefelung, sondern zur Bildung von 4=Thio=chelidonsäure=diaethylester, welcher weiterhin äußerst leicht unter Schwefelabspaltung in Dipyrylen=tetracarbonsäure=tetraaethylester, den Vertreter einer bisher unbekannten Körperklasse, übergeht. 4=Thio=diphenyl=pyron gibt diese Reaktion ebenfalls — aber schwerer — unter Bildung von Tetraphenyl=dipyrylen, 4=Thio=dimethyl=pyron und 4=Thio=pyron dagegen nicht. Die Reaktion tritt also um so leichter ein, je stärker acidifizierend die Substituenten in 2,6=Stellung sind. Es wird angenommen, daß die basischen Eigenschaften des Ringsauerstoffes im 4=Thio=dimethyl=pyron eine Annäherung an die von Collie für die Pyrone vorge=schlagenen Bindungsverhältnisse bewirken, während acidifizie=rende Substituenten in 2,6=Stellung diese basischen Eigenschaften mehr oder weniger schwächen und damit das entsprechende 4=Thio=pyron zu einem wahren Thio=keton machen. Für diese Annahme spricht auch die Farbe dieser Thioderivate (4=Thio=chelidonester: blaugrün, 4=Thio=diphenyl=pyron: rot mit schwach grünem Dichroismus, 4=Thio=pyron und 4=Thio=dimethyl=pyron: gelb wie die Thio=pyridone); ferner die Tatsache, daß 4=Thio=chelidonester sehr leicht, 4=Thio=diphenyl=pyron schwerer, 4=Thio=dimethyl=pyron garnicht mit Ketonreagentien reagieren. Daß auch zwischen den entsprechenden schwefelfreien Pyronen eine entsprechende Abstufung vorhanden ist, kann man daraus schließen, daß Dimethyl=pyron nicht direkt Brom addiert, wohl dagegen Diphenyl=pyron. Brom=Addition an das Tetraphenyl=dipyrylen verläuft unter Bildung von Tetraphenyl=dipyroxonium=perbromid, entsprechendes wurde beim Dixanthylen nachge=wiesen.

Die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Diacetyl=aceton führt zum Ersatz aller 3 Sauerstoffatome durch Schwefel; das Produkt ist wahrscheinlich ein cyclisches Disulfid.

Dagegen ist die 1=Thio=pyron=Reihe zugänglich durch Einlagerung von Schwefelwasserstoff in Diolefin=ketone, z. B. Dibenzal=aceton, welche in Gegenwart von Natriumacetat stattfindet und zu Tetrahydro=1=thio=pyronen führt. Das so

erhaltene 2,6-Diphenyl-1-thio-pyranon tritt in zwei Cis-trans-Isomeren auf. Von Derivaten wurden Semicarbazone, Phenylhydrazone, Sulfone, Sulfoxyde und ein Anil beschrieben.

Im Anhang wurde eine vorteilhafte Methode für die Darstellung von Dehydracetsäure mitgeteilt.

Experimentelle Ergebnisse.

4-Thio-chelidonsäure-diaethylester: bläulichgrüne derbe Nadeln. Fp. 51°. **γ, γ'-Dipyrylen-$\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$-tetracarbonsäure-tetraaethylester:** zinnoberrote feine Nadeln, Fp. 203/4°. **γ, γ'-Dipyrylen-$\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$-tetracarbonsäure:** bräunlichrotes Pulver, unschmelzbar; mit Alkalilaugen schwer lösliche Salze, Ammoniumsalz + 2 H_2O, leicht in Wasser löslich. **4-Thio-γ-pyron:** lange ockergelbe Nadeln mit widerlichem Geruch, Fp. 49°; Mercurichlorid-additionsverbindung, hellgelb, Fp 226/7° (unter Zersetzung). **4-Thio-2,6-diphenyl-γ-pyron:** karminrote, violett schimmernde Nadeln, Fp. 173°. **$\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$-Tetraphenyl-$\gamma, \gamma'$-dipyrylen:** braunrote lange Nadeln mit starkem Kristallglanz, Fp. 313°. **Chelidonsäure-diaethylester-semicarbazon:** feine gelbliche, verfilzte Nadeln, Fp. 201°. **2,6-Diphenyl-pyron-oxim:** goldgelbe lange Nadeln, Fp. 196/7°. **Bis-diphenyl-γ-pyron-hydrotribromid:** orangefarbige glänzende Nadeln, Fp. 174/5°. **Diphenyl-γ-pyron-tetrabromid:** lange gelbe Nadeln, gibt leicht Brom ab. **Tetraphenyl-dipyroxonium-perbromid:** dunkelbraunrote feine Kristalle, Fp. 275/80° (unter Zersetzung). **Dixanthoxonium-perbromid:** feine zinnoberrote Kristalle, Fp. 215/20°. **Trithio-diacetylaceton-cyclodisulfid (?):** orangerote Blättchen, Fp. 183/4°.

2,6-Diphenyl-thio-γ-pyranon „A“: rhombische farblose Nadeln, Fp. 114°. **2,6-Diphenyl-1-thio-γ-pyranon „B“:** trikline derbe Tafeln, Fp. 87/8°. **Phenylhydrazon von „A“:** feine farblose Nadeln, Fp. 155/6°. **Phenylhydrazon von „B“:** feine farblose Nadeln, Fp. 142/5°. **Semicarbazon von „A“:** kleine farblose Nadeln, Fp. 206/7°. **Anil von „A“:** gelbbraune feine Nadeln, Fp. 234°. **Sulfon von „A“:** farblose verfilzte Nadeln, Fp. 235°; Wasserstoffsuperoxyd-additionsverbindung: farblose Nadeln, Fp. 134/5° (unter starker Zersetzung). **Sulfon von „B“:** farblose verfilzte Nadeln, Fp. 196°; Wasserstoffsuperoxyd-additionsverbindung: farblose kleine Nadeln, Fp. 123°. **Sulfoxyd von „A“:** farblose kleine Nadeln, Fp. 196/8°. **Sulfoxyd von „B“:** derbe farblose Kristalle, Fp. 136/7°.

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau.